



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 59 687 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 01 G 49/02**

②① Aktenzeichen: 198 59 687.1  
②② Anmeldetag: 23. 12. 1998  
②③ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

DE 198 59 687 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE; Institut für Neue  
Materialien gemeinnützige GmbH, 66123  
Saarbrücken, DE

⑦② Erfinder:  
Nonninger, Ralf, Dr., 66129 Saarbrücken, DE; Jost,  
Martin, Dr., 66113 Saarbrücken, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 196 14 136 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Maghämitsuspensionen

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstel-  
lung nanoskaliger, agglomeratfreier Maghämitsuspensio-  
nen.

DE 198 59 687 A 1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung nanoskaliger, agglomeratfreier Maghämitsuspensionen.

LWI J. Magn. Magn. Mater. 1149 (1995) 6 offenbart ein Herstellungsverfahren für nanoskalige Maghämitsuspensionen, bei dem aus einer Natriumcitrat enthaltenden sauren Lösung von Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid mit konzentrierter Ammoniaklösung Magnetit gefällt wird. Der Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Salpetersäure angesäuert. Nach erneuter Abtrennung der Magnetitpartikel werden diese mit Eisen(III)nitrat zu Maghämīt oxidiert, erneut abgetrennt und in Wasser peptisiert.

Aus DE-OS 196 14 136 sind Suspensionen nanoskaliger, agglomeratfreier Eisenoxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße  $d_{50}$  von  $< 100$  nm bekannt. Die Herstellung geht aus von Lösungen von Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid, die mit Natronlauge gefällt werden. Der Niederschlag wird nach Ansäuern mit Eisessig mit Wasserstoffperoxid oxidiert, mit einem Trialkoxysilan modifiziert, im Ultraschallbad deagglomert und durch Dialyse von gelösten Salzen befreit.

Es wurde nun ein alternatives Verfahren zur Herstellung nanoskaliger, agglomeratfreier Maghämitsuspensionen gefunden, das im großtechnischen Maßstab deutlich kostengünstiger durchführbar ist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung nanoskaliger, nicht agglomerierter Maghämitsuspensionen, bei dem

- a) eine Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in deionisiertem, von Sauerstoff befreitem Wasser hergestellt wird, wobei die Gesamtkonzentration an Eisenionen in der Lösung 0,1 bis 1,1 mol/l und das Molverhältnis  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  in der Lösung etwa 1 : 2 betragen,
- b) der Lösung so viel NaOH-Lösung zugegeben wird, daß das Molverhältnis von NaOH zur Gesamtmenge an Eisenionen 2,7 bis 3 beträgt,
- c) der gebildete Niederschlag mit deionisiertem Wasser gewaschen wird,
- d) der pH-Wert des Niederschlags durch Zugabe von Säure auf 0,5 bis 3 eingestellt wird,
- e) enthaltenes  $\text{Fe}^{2+}$  durch Oxidation mit Luft bei einer Temperatur von 60 bis 100°C quantitativ in  $\text{Fe}^{3+}$  umgewandelt wird,
- f) der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser aufgenommen und durch Dialyse von enthaltenen Salzen befreit wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die Reinheit der Ausgangsmaterialien unkritisch ist. So können Edukte von technischer Qualität eingesetzt werden oder sogar Abfallsalze, beispielsweise aus Grünsalz aus Stahlbeizeereien. Vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in den Edukten analysiert, da  $\text{FeSO}_4$  immer durch Oxidation an Luft entstandenes  $\text{Fe}^{3+}$  enthält und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  Spuren an  $\text{Fe}^{2+}$  enthalten kann. Die Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes kann beispielsweise photometrisch erfolgen.

Das im Verfahren verwendete deionisierte Wasser muß zunächst von gelöstem Sauerstoff befreit werden, da dieser sonst im Verfahren zu einer unerwünschten Verschiebung des Molverhältnisses  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  führen würde. Die Entfernung des Sauerstoffs erfolgt beispielsweise durch Durchleiten von Inertgas, beispielsweise Stickstoff. Zur Unterstützung der Verdrängung des Sauerstoffs kann zusätzlich ge-

rührt werden.

Mit dem von Sauerstoff befreiten deionisierten Wasser wird eine Lösung der Edukte hergestellt. Die Lösung enthält bevorzugt eine Gesamtkonzentration an Eisenionen von 0,1 bis 1,1 mol/l, bevorzugt 0,7 bis 1,0 mol/l. Es ist darauf zu achten, daß das Molverhältnis  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  in der Lösung etwa 1 : 2 beträgt. Die Abweichung von diesem Verhältnis sollte nicht mehr als 2%, bevorzugt weniger als 1% betragen.

In der Lösung wird anschließend so viel NaOH-Lösung zugegeben, daß das Molverhältnis von NaOH zur Gesamtmenge an Eisenionen 2,7 bis 3, bevorzugt 2,9 bis 2,95 beträgt. Vorzugsweise wird die erforderliche Menge an NaOH unter intensivem Rühren schnell zugegeben. Allgemein ist darauf zu achten, daß die Basenkonzentration in der Lösung stets möglichst homogen ist. Durch die Zugabe der NaOH-Lösung wird in der Lösung ein pH-Wert von 9 bis 13, bevorzugt 10 bis 12,5 eingestellt. Übersteigt der pH-Wert 13, so wird Agglomeratbildung im Endprodukt beobachtet. Die Zugabe der NaOH-Lösung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 80°C.

Den gebildeten Niederschlag läßt man anschließend sedimentieren und saugt die überstehende Lösung ab. Alternativ läßt sich der Niederschlag auch durch Filtration abtrennen. Anschließend wird der Niederschlag mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen, bevorzugt so lange, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers kleiner ist als 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dabei wird besonders bevorzugt so gearbeitet, daß die Leitfähigkeit der Lösung nicht unter 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sinkt, da sonst der Niederschlag nicht mehr oder nur noch sehr langsam sedimentiert. In einer anderen Variante des Verfahrens wird der Niederschlag durch Säurezugabe neutralisiert, bis der isoelektrische Punkt erreicht ist. Anschließend kann auch bis zu niedrigeren Leitfähigkeiten gewaschen werden, ohne daß die Sedimentation des Niederschlags beeinträchtigt wird.

Der gewaschene Niederschlag wird angesäuert, bis ein pH von 0,5 bis 3, bevorzugt von 1 bis 2 erreicht ist. Zum Ansäuern können Salpetersäure oder Essigsäure verwendet werden, Salzsäure und Schwefelsäure haben sich als ungeeignet erwiesen. Man isoliert den Niederschlag durch Sedimentation und Absaugen des Überstands. Alternativ kann der Niederschlag durch Filtration isoliert und anschließend durch Zugabe von Wasser wieder aufgeschlämmt werden.

Anschließend werden die Eisenoxidpartikel mit Luft oxidiert. Die Oxidation muß in saurem Medium durchgeführt werden, da sonst Agglomeratbildung auftritt. Die Oxidation wird bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, bevorzugt 70 bis 95°C durchgeführt. Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts werden periodisch Proben entnommen und auf ihren Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  überprüft. Die Oxidation ist abgeschlossen, wenn kein  $\text{Fe}^{2+}$  mehr vorhanden ist.

Nach erneuter Sedimentation wird der Niederschlag abgetrennt, beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration. Der Niederschlag weist typischerweise eine Leitfähigkeit im Bereich  $> 100$  mS/cm auf.

Die noch im Produkt enthaltenen Salze werden durch Dialyse entfernt. Dabei wird in der Regel dialysiert, bis eine Leitfähigkeit  $< 100$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ , bevorzugt  $< 20$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht ist. Durch die Entfernung der gelösten Salze erreicht man eine deutliche Stabilisierung der Suspensionen. Diese können über mehrere Monate gelagert werden, ohne daß sich ein Bodensatz bildet.

Optional kann nach der Dialyse noch eine zusätzliche Desintegration mit Ultraschall durchgeführt werden, um die Verteilung der Maghämiteilchen in der Suspension zu unterstützen.

Man erhält Maghämitsuspensionen mit einer Primärteilchengröße im Bereich von 10 nm, einem mittleren Partikel-

durchmesser  $d_{50}$  von etwa 20 nm und  $d_{90}$  von etwa 30 nm. Typischerweise haben die erhaltenen Suspensionen Feststoffgehalte von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 6 Gew.-%.

#### Beispiele

Der Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  wurde photometrisch durch Komplexbildung mit Phenanthrolin bestimmt.

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung der Suspensionen erfolgte mittels Laserlichtstreuung mit einem Ultrafine Particle Analyzer der Grimm Labortechnik GmbH & Co. KG, D-83404 Ainring.

#### Beispiel 1

$\text{FeSO}_4$  wurde als Grünsalz aus Stahlbeizereien eingesetzt,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in technischer Qualität. 7,6 l deionisiertes Wasser werden im 10-l-Planschiffgefäß mit Heizmantel und KPG-Rührer unter Rühren ( $500 \text{ min}^{-1}$ ) mittels Durchleiten von Stickstoff (100 l/h, 1 h) von gelöstem Sauerstoff befreit. In dem stickstoffgespülten Wasser wird eine Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  mit einer Gesamtkonzentration an Eisenionen von 0,17 mol/l und einem Molverhältnis  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$  hergestellt. Unter Rühren ( $1000 \text{ min}^{-1}$ ) wird bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Sekunden so viel NaOH-Lösung (300 g/l NaOH) hinzugegeben, daß das Molverhältnis NaOH/Fe = 2,925 beträgt, und der pH-Wert bei 12,0 liegt. Nach Abschalten des Rührers sedimentiert der Niederschlag (Dauer etwa 1 Stunde). Die überstehende klare Lösung wird mit einer Schlauchpumpe abgesaugt. Der Niederschlag wird nun mit Wasser gewaschen, dabei wird er unter Rühren ( $500 \text{ min}^{-1}$ , 1 min lang) suspendiert und sedimentiert anschließend (Dauer ca. 1 Stunde). Das überstehende Washwasser wird anschließend abgepumpt. Dieser Waschvorgang wird insgesamt viermal durchgeführt. Nach dem letzten Waschschrift hat sich ein pH von 9,0 und eine Leitfähigkeit von 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt. Der gewaschene Niederschlag wird bei Raumtemperatur durch zehnminütiges Rühren ( $500 \text{ min}^{-1}$ ) mit 1040 ml 2m  $\text{HNO}_3$  (hergestellt aus 145,7 ml 65%iger  $\text{NO}_3$  und 894,3 ml deionisiertem Wasser) angesäuert. Nach Abschalten des Rührers sedimentiert der Niederschlag (Dauer 30 Minuten) und die überstehende Lösung (pH 0,8) wird abgepumpt. Zur quantitativen Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  wird der angesäuerte Niederschlag 1 Stunde lang bei einer Rührgeschwindigkeit von  $500 \text{ min}^{-1}$  und einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  mit Luft begast (100 l/h). Während dieses Vorgangs ändert sich die Farbe des Niederschlags von schwarz nach braun. Nach erneuter Sedimentation (Dauer 1 Stunde) wird der Niederschlag abzentrifugiert und in einem Dialyseschlauch (Durchmesser 50 mm, Porengröße 2,5–3,0 nm, Nadir®, Fa. Roth) unter kontinuierlichem Durchfluß von 4 l/h deionisiertem Wasser dialysiert, bis die Leitfähigkeit des Schlauchinhalts weniger als 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  beträgt. Während der Dialyse löst sich der Bodensatz zunehmend auf, bis schließlich das gesamte Produkt suspendiert ist. Das Produkt weist folgende Verteilung der Partikelgrößen auf (Anzahlverteilung):  $d_{10} = 10,0 \text{ nm}$ ,  $d_{50} = 11,8 \text{ nm}$ ,  $d_{90} = 15,1 \text{ nm}$ .

#### Beispiel 2

$\text{FeSO}_4$  wurde als Grünsalz aus Stahlbeizereien eingesetzt,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in technischer Qualität. In 380 ml deionisiertem und von gelöstem Sauerstoff befreitem Wasser wird eine Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  mit einer Gesamtkonzentration an Eisenionen von 0,95 mol/l und einem Molverhältnis  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$  hergestellt. Unter Rühren ( $1000$

$\text{min}^{-1}$ ) werden bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Sekunden 32 ml NaOH-Lösung (300 g/l NaOH) hinzugegeben, es stellt sich ein pH-Wert von 12,0 ein. Nach Abschalten des Rührers sedimentiert der Niederschlag (Dauer etwa 1 Stunde). Die überstehende klare Lösung wird mit einer Schlauchpumpe abgesaugt. Der Niederschlag wird nun mit viermal mit je 300 ml deionisiertem Wasser gewaschen, nach dem letzten Waschschrift hat sich ein pH von 9,0 und eine Leitfähigkeit von 460  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt. Der gewaschene Niederschlag wird bei Raumtemperatur durch zehnminütiges Rühren ( $500 \text{ min}^{-1}$ ) mit 52 ml 2m  $\text{HNO}_3$  angesäuert. Nach Abschalten des Rührers sedimentiert der Niederschlag (Dauer 30 Minuten) und die überstehende Lösung (pH 0,65) wird abgepumpt. Zur quantitativen Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  wird der angesäuerte Niederschlag 1 Stunde lang bei einer Rührgeschwindigkeit von  $500 \text{ min}^{-1}$  und einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  mit Luft begast (100 l/h). Während dieses Vorgangs ändert sich die Farbe des Niederschlags von schwarz nach braun. Nach erneuter Sedimentation (Dauer 1 Stunde) wird der Niederschlag abzentrifugiert und in einem Dialyseschlauch (Durchmesser 50 mm, Porengröße 2,5–3,0 nm, Nadir®, Fa. Roth) unter kontinuierlichem Durchfluß von 4 l/h deionisiertem Wasser 24 Stunden lang dialysiert. Die Leitfähigkeit des Schlauchinhalts beträgt anschließend 220  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Während der Dialyse löst sich der Bodensatz zunehmend auf, bis schließlich das gesamte Produkt suspendiert ist. Das Produkt weist folgende Verteilung der Partikelgrößen auf (Anzahlverteilung):  $d_{10} = 11,7 \text{ nm}$ ,  $d_{50} = 14,0 \text{ nm}$ ,  $d_{90} = 18,0 \text{ nm}$ .

#### Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Maghämipulver, bei dem

- eine Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in deionisiertem, von Sauerstoff befreitem Wasser hergestellt wird, wobei die Gesamtkonzentration an Eisenionen in der Lösung 0,1 bis 1,1 mol/l und das Molverhältnis  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  in der Lösung etwa 1 : 2 betragen,
- der Lösung so viel NaOH-Lösung zugegeben wird, daß das Molverhältnis von NaOH zur Gesamtmenge an Eisenionen 2,7 bis 3 beträgt,
- der gebildete Niederschlag mit deionisiertem Wasser gewaschen wird,
- der pH-Wert des Niederschlags durch Zugabe von Säure auf 0,5 bis 3 eingestellt wird,
- enthaltenes  $\text{Fe}^{2+}$  durch Oxidation mit Luft bei einer Temperatur von 60 bis  $100^\circ\text{C}$  quantitativ in  $\text{Fe}^{3+}$  umgewandelt wird,
- der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser aufgenommen und durch Dialyse von enthaltenen Salzen befreit wird.

- Leerseite -